

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



553 019

(43) 国际公布日:

2004年10月28日(28.10.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/092272 A1

- (51) 国际分类号⁷: C08L 77/00, C08G 69/02
- (21) 国际申请号: PCT/CN2004/000373
- (22) 国际申请日: 2004年4月19日(19.04.2004)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
03116479.X 2003年4月18日(18.04.2003) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 上海杰事杰新材料股份有限公司(SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市闵行区北松路800号, Shanghai 201109 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 杨桂生(YANG, Guisheng) [CN/CN]; 解廷秀(XIE, Tingxiu) [CN/CN]; 中国上海市闵行区北松路800号, Shanghai 201109 (CN)。
- (74) 代理人: 上海专利商标事务所(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市桂平路435号, Shanghai 200233 (CN)。

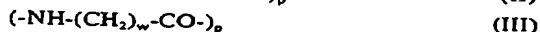
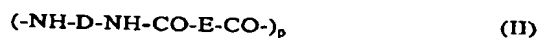
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):
ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: TOUGHENED NYLON, THE PROCESS OF PREPARING IT AND ITS USE

(54) 发明名称: 增韧尼龙、其制备方法及用途



(57) Abstract: The present invention discloses a toughened nylon comprising base nylon and long-chain nylon, wherein the base nylon is formed by homopolymerizing or copolymerizing cyclic lactam monomers or its corresponding aminoacids in the presence of the long-chain nylon, and said cyclic lactams have a structure represented by formula (I) and its corresponding aminoacids have a structure represented by formula (I'), where in the formula (I) and (I'), A is H or an alkyl having 1-8 carbon atoms, $3 \leq n \leq 11$; wherein the long-chain nylon is selected from those nylons which have recurring units of formula (II), (III) or (IV), where in the formula (II), D represents $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$ optionally substituted by $\text{C}_{1-4}\text{alkyl}$; E represents $\text{-(CH}_2\text{)}_y\text{-}$ or phenylene, both optionally substituted by $\text{C}_{1-4}\text{alkyl}$, and $4 \leq x \leq 34$, $4 \leq y \leq 34$; where in the formula (III), $7 \leq w \leq 34$, and in the formula (IV), $5 \leq u \leq 34$, $5 \leq v \leq 34$, and $u \neq v$; and wherein the amount of long-chain nylon used accounts for 2 to 45 weight percent of total weight of the toughened nylon, and the toughened nylon has a good interfacial bonding and has only one melting peak measured by differential scanning calorimetry analysis. Also discloses the process of preparing it and its use

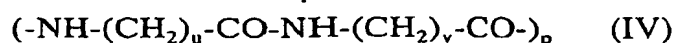
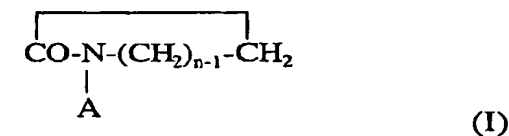
[见续页]

WO 2004/092272 A1



(57) 摘要

公开了一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构，式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ；所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙，式(II)中，D 表示 $-(CH_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代；E 表示 $-(CH_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代， $4 \leq x \leq 34$ ， $4 \leq y \leq 34$ ，式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ，式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且 $u \neq v$ ，所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%，该增韧尼龙有良好的界面结合，用差示扫描量热法测得只有一个熔融峰。还公开了该增韧尼龙的制备方法及用途。



增韧尼龙、其制备方法及用途

发明领域

本发明涉及增韧尼龙、其制备方法及用途，具体涉及用长链尼龙增韧基体尼龙而获得的增韧尼龙、其制备方法及用途。

背景技术

尼龙的增韧大多采用橡胶组份，如乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、丁氰橡胶、丁苯橡胶等；热塑性弹性体组份，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)等。由于这些体系与尼龙基体的相容性很差，因此往往需要加入增溶剂，例如马来酸酐接枝的弹性体，如马来酸酐接枝聚乙烯(E-g-MAH)、马来酸酐接枝热塑性弹性体(TPE-g-MAH)等。这样得到的尼龙属于合金形式，制备工艺相对较为复杂。

浇铸尼龙具有较高的分子量和很好的力学性能，然而浇铸获得的大型制品由于韧性不足容易发生破裂，特别是对缺口比较敏感，因此需要对其进行改性。目前浇铸尼龙-6的增韧方法主要是通过十二内酰胺共聚合，或者用橡胶组份来改性，目前采用的改性剂一般为氨基封端的聚氧化乙烯，聚氧化丙烯或其共聚物，氨基封端的液体聚丁二烯，丁氰橡胶等。例如：美国专利 US 4,882,382、US 4,994,524、US 5,189,098 披露了用核-壳聚合物来增韧浇铸尼龙的方法，该方法是制备由弹性体的核和硬的热塑性的壳组成的聚合物的水分散液，将其与己内酰胺的水溶液混合，然后除去水分得到一种分散体。将该分散体与催化剂和己内酰胺共同聚合获得橡胶增韧的尼龙-6 聚合物，其中核-壳聚合物的含量一般大于 10%。这种增韧剂的制备过程步骤较复杂，不利于操作。

对于通过水解缩聚或螺杆反应挤出的尼龙大多也是通过加入橡胶组份或反应性低分子增韧剂进行增韧，或者在形成树脂后采用橡胶或弹性体通过螺杆挤出来增韧。

但是，在上述所有的增韧尼龙中，橡胶组份和热塑性弹性体组分不溶于尼龙的单体内酰胺中，它们在体系中与尼龙基体是分相的，其性能与分散相的大小有关，且其结晶度降低，材料的强度降低较大。因此，难以用橡胶组份和热塑性弹性体组分作为增韧剂来增韧浇铸尼龙。

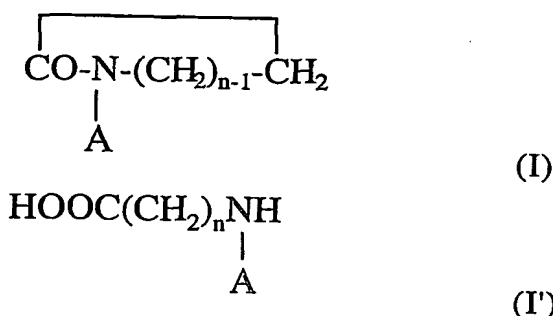
发明概述

本发明的目的是提供一种增韧尼龙，该尼龙具有增强的韧性，无需使用增溶剂，也不会出现分相从而降低材料强度的现象。

本发明还有一个目的是提供一种非常简便、易操作的制备增韧尼龙的方法。

本发明再有一个目的是提供增韧尼龙的用途。

本发明提供了一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

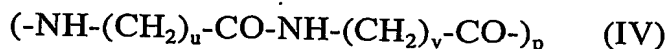
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：



式(II)中，D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代；E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



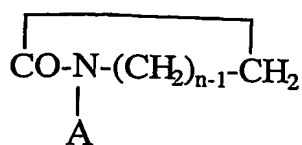
式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



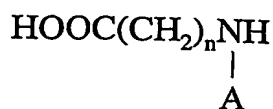
式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且 $u \neq v$ ，

所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%，该增韧尼龙有良好的界面结合，用差示扫描量热法测得只有一个熔融峰。

本发明提供一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



(I)



(I')

式(I)和式(I')中, A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基, $3 \leq n \leq 11$,

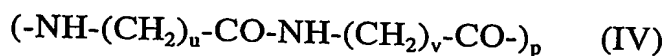
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙:



式(II)中, D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; $4 \leq x \leq 34$; $4 \leq y \leq 34$;



式(III)中, $7 \leq w \leq 34$;



式(IV)中, $5 \leq u \leq 34$, $5 \leq v \leq 34$, 且 $u \neq v$,

该增韧尼龙是在作为增韧剂的所述长链尼龙的存在下对所述环状内酰胺单体进行聚合获得的, 作为增韧剂的所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%。

在本发明的技术方案中, 优选的是所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 6-25%。所述环状内酰胺单体是选自以下单体中的一种或多种: 丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺; 所述相应的氨基酸包括 ω -氨基丁酸、 ω -氨基戊酸、 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、 ω -氨基十一酸、 ω -氨基十二酸; 所述长链尼龙是选自以下尼龙的一种或多种: 尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、尼龙 66、尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、共缩聚尼龙 6/7、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13、尼龙 6T、尼龙 10T。

本发明还提供了一种制备本发明增韧尼龙的方法, 该方法包括以下步骤: 将所述长链尼龙树脂溶解于所述内酰胺单体或其相应的氨基酸中, 对所述内酰

胺单体或其相应的氨基酸进行聚合反应，所述溶解步骤和聚合反应步骤同时进行，或者先进行溶解再对获得的溶液进行聚合。

在本发明的制备方法中，上述聚合反应较好是用选自浇铸、反应挤出、水解聚合和固相聚合中的任一种工艺进行。

浇铸工艺包括以下步骤：将所述长链尼龙溶解在熔融的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，脱水，然后加入催化剂，脱水，将温度升到 120-200℃ 时加入助催化剂并立即倒入经预热的模具中，在烘箱中进行聚合反应，聚合反应温度为 150-250℃ 获得增韧尼龙。

反应挤出工艺包括以下步骤：向位于一反应器内的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙并使之溶解，真空除水，加入催化剂，继续真空除水；在另一个反应器中加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸以及助催化剂，真空脱水；将两个反应器中的内容物分别加入挤出机进行聚合反应，控制聚合段的温度为 220-250℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-7 分钟，挤出获得增韧尼龙。

水解聚合工艺包括以下步骤：向环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙，加热溶解，加入水，在温度为 200-250℃、压力为 10-20 MPa 的条件下进行水解聚合，0.5-6 小时后减压并真空脱水，继续聚合以进一步提高粘度，获得增韧尼龙。

本发明还提供了增韧尼龙在制造齿轮、轴承、精密仪器零部件、汽车零部件上的用途。

本发明采用长链尼龙增韧由环状内酰胺均聚或共聚形成的基体尼龙，获得增韧尼龙。该尼龙具有增强的韧性，表现为优良的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。此外，还具有非常好的耐低温性能，在 -40℃ 其韧性也降低不大。该尼龙无需使用增溶剂，也不会出现已有技术中增韧剂和基体分相从而降低材料强度的现象。由于长链尼龙能溶于内酰胺单体中，因此本发明制备增韧尼龙的方法简便易操作，且无需使用增溶剂或其它手段来增强增韧剂与基体尼龙的相容性。

附图说明

图 1 是本发明将 8 重量%(以增韧尼龙总重量计)的尼龙 1212 树脂加入己内酰胺单体中所得产物的电镜照片，放大率为 30000 倍。

图 2 是本发明将 10 重量%(以增韧尼龙总重量计)的尼龙 1212 树脂加入己内酰胺单体中所得产物的电镜照片,放大率为 4000 倍。

图 3 是已有技术中未经增韧的纯尼龙 6 的电镜照片,放大率为 10000 倍。

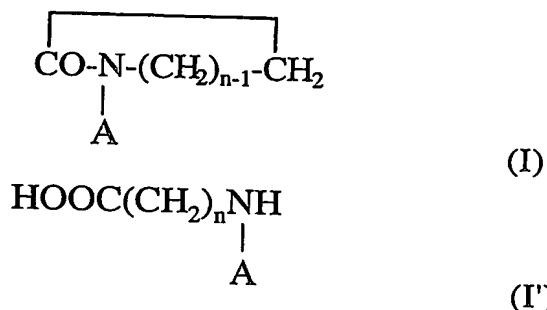
图 4 是用本发明方法制得的尼龙 1212 增韧的尼龙 6 的差示扫描量热(DSC)谱图。

图 5 是尼龙 6 与尼龙 1212 的共混物差示扫描量热(DSC)谱图。

图 6 是纯尼龙 6 的差示扫描量热(DSC)谱图。

发明的详细说明

本发明所用术语“基体尼龙”是指增韧尼龙中被增韧的尼龙部分,该部分由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成,所述环状内酰胺具有式(I)所示结构,其相应的氨基酸具有式(I')所示结构。



式(I)和式(I')中, A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基, $3 \leq n \leq 11$ 。

环状内酰胺单体包括丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺,最好是己内酰胺。相应的氨基酸包括 ω -氨基丁酸、 ω -氨基戊酸、 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、 ω -氨基十一酸、 ω -氨基十二酸。基体尼龙可以由任一种环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚而成,包括例如:尼龙 4、尼龙 5、尼龙 6、尼龙 7、尼龙 8、尼龙 9、尼龙 10、尼龙 11 和尼龙 12。基体尼龙也可以由这些环状内酰胺单体或其相应的氨基酸共聚而成,包括例如:共缩聚尼龙 4/6(该尼龙可由 ω -氨基丁酸和 ω -氨基己酸共缩聚形成)、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/9、共缩聚尼龙 6/12。

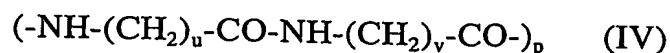
本发明所用术语“长链尼龙”是指重复单元中主链上碳原子数至少为 8 个的尼龙,这些尼龙包括重复单元如式(II)、(III)和(IV)所示的尼龙。



式(II)中, D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; $4 \leq x \leq 34$; $4 \leq y \leq 34$;



式(III)中, $7 \leq w \leq 34$;



式(IV)中, $5 \leq u \leq 34$, $5 \leq v \leq 34$, 且 $u \neq v$ 。

本发明作为增韧剂的长链尼龙在重复单元的主链上具有至少 8 个, 更好是至少 10 个碳原子。这种长链尼龙可以是重复单元如式(II)、(III)和(IV)所示的尼龙, 优选的是尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、尼龙 66、尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、共缩聚尼龙 6/7、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13, 尼龙 6T、尼龙 10T, 以及它们的组合。对于长链尼龙的分子量并无特别限制, 只要能溶解于环状内酰胺或其相应的氨基酸即可。

本发明使用长链尼龙作为增韧剂, 以此代替已有技术中的橡胶或热塑性弹性体。长链尼龙的特点是能溶于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的尼龙聚合物。这些尼龙聚合物可以是均聚物, 也可以是共聚物。这些长链尼龙与基体尼龙具有相似的结构, 都含有酰胺键, 因此相容性较好, 即有很好的界面结合。同时, 由于长链尼龙在重复单元的主链上具有至少 8 个碳原子, 所以会改变氢键密度, 从而改变其结晶方式和结晶度, 这种独特的结构造成很好的韧性, 使得尼龙的韧性得到很大提高。长链尼龙的添加量可以根据工艺的不同及材料性能的要求进行变化, 通常为以增韧尼龙总重量计的 2-45%, 特别好是 6-25%。

本发明的增韧尼龙可以用简单易行的方法加以制备。例如较好是, 可以通过单体浇铸的阴离子引发聚合, 单(双)螺杆的反应挤出工艺, 水解缩聚的聚合方法等来制备增韧尼龙。

在浇铸工艺中, 将增韧用长链尼龙直接溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中, 真空除水, 加入催化剂和助催化剂, 浇铸在模具中进行聚合反应, 由此获得增韧尼龙。

在反应挤出工艺中, 将长链尼龙溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸

中并加入催化剂，与另一含有助催化剂的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸通过计量泵分别加入到混合器中混合，然后进入挤出机(例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机)反应挤出，得到增韧的增韧尼龙。

在水解聚合工艺中，将长链尼龙、环状内酰胺单体或其相应的氨基酸加入聚合釜中，搅拌下高温(例如 200-250℃)水解缩聚，然后抽真空以提高树脂粘度，0.2-6 小时后加压出料切粒，得到增韧尼龙。此外，该尼龙还可以继续进行固相缩聚得到高分子量的尼龙。

在使用 ω -氨基酸作为基体尼龙单体的情况下，还可以用固相聚合来制备本发明的增韧尼龙。具体是，向 ω -氨基酸中加入长链尼龙，在 200-250℃进行缩合聚合，然后在 150-200℃及真空下固相缩聚继续提高其分子量，6-24 小时后获得经增韧的尼龙体系。

这些工艺中，催化剂和助催化剂的种类和用量是本领域技术人员根据具体情况能够容易确定的。优选是，催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠、格氏试剂等，助催化剂为异氰酸酯、酰基酰胺、酰氯、碳酸酯、聚酯、尿素等，具体的可以是 2,4-二异氰酸酯(TDI)、乙酰基乙酰胺、乙酰氯、碳酸二甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。较好是，催化剂的用量为 0.0005-10 重量%，助催化剂的用量为 0.005-4 重量%，更好是 0.02-2 重量%，以环状内酰胺单体或其相应的氨基酸计。在水解聚合工艺中，水的加入量为 10-100 重量%，以环状内酰胺单体或其相应的氨基酸计。

在本发明的制备方法中，将长链尼龙加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的时机可根据具体的聚合工艺来确定。在浇铸工艺中，长链尼龙需要先溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中再进行浇铸聚合反应。在反应挤出工艺中，可以将长链尼龙预先溶解在部分的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，然后在反应挤出时再加入剩余的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸。在反应釜水解聚合工艺中，可以先将长链尼龙溶解于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中再对其进行聚合，也可以在进行了水解聚合时加入长链尼龙。

本发明的一个特点是用长链尼龙体系来增韧基体尼龙，使增韧用长链尼龙溶解在环状内酰胺单体或其相应的氨基酸的熔体中，这样增韧用长链尼龙得以单分子的形态分散在聚合物体系中，使得两者形成均相体系。从图 4 至图 6 的差示扫描量热(DSC)谱图可见，本发明的增韧尼龙体系只有一个熔融峰，而基体尼龙和长链尼龙的共混体系有两个熔融峰，这就证实了本发明增韧尼龙体系

的均相性质。由图 1 至图 3 的扫描电镜可见，本发明增韧尼龙体系的结晶状态与常规的尼龙相比发生了变化，而正是这种变化使得基体尼龙的韧性和断裂生长率大幅提高。

本发明的另一特点是增韧用长链尼龙能溶于环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中，可以获得均相溶液，该均相溶液适合于尼龙制备的浇铸工艺和反应挤出工艺。而在已有技术中，通常用橡胶来增韧尼龙，由于橡胶一般不溶于环状内酰胺单体，因此只能用螺杆挤出工艺来制备增韧尼龙，此外还必须加入增溶剂以增加增韧用橡胶和尼龙基体之间的相容性。

以下通过实施例进一步说明本发明，应该理解本发明并不局限于这些具体的实施例。除非另外指出，实施例中的份数和百分数均以重量计。

实施例

实施例 1 (浇铸)

将 8 份尼龙-1212 在搅拌下溶解在 92 份熔融的己内酰胺单体中，在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 0.2% 的氢氧化钠，真空脱水溶解，生成酰胺钠为催化剂。将温度升至 140 °C，加入以单体重量计 0.4% 的 2,4-二异氰酸酯(TDI)，立即倒入到预升温至 165°C 的模具中，于 170°C 烘箱中进行聚合反应，获得尼龙-1212 增韧的浇铸尼龙-6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。所得产物的电镜照片和 DSC 谱图分别如图 1 和图 4 所示。

实施例 2 (挤出)

向位于一反应器的 70 份己内酰胺单体中加入 10 份尼龙-1212 粉末，在 140 °C 溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水，加入以单体重量计 0.2% 的氢氧化钠，继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份己内酰胺单体和以单体重量计 0.4% 的 TDI，真空脱水。通过计量泵分别加入到双螺杆挤出机中，控制聚合段的温度在 240°C，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 1-3 分钟。即可得到尼龙-1212 增韧的反应挤出尼龙-6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。所得产物的电镜照片如图 2 所示。

实施例 3 (固相缩聚)

在 50 份 ω -氨基丁酸和 45 份 ω -氨基己酸中加入 5 份尼龙-46 的切片，在 230

℃下缩合聚合，然后在 160℃真空下固相缩聚继续提高其分子量，24 小时后得到尼龙-46 改性的共缩聚尼龙 4/6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 4 (水解)

在 90 份 N-甲基己内酰胺单体中加入 10 份尼龙-1012 和 9 份去离子水，加压到 12 MPa，并升温到 230℃，水解聚合 4 小时。然后减压并抽真空继续聚合 2 小时，充氮气出料切粒得到尼龙-1012 增韧的聚(N-甲基己内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 5 (浇铸)

把 6 份尼龙-3436 在加热下溶解在 94 份丁内酰胺中，真空脱水 30 分钟，加入以单体重量计 0.0005%氢氧化钾，继续脱水 20 分钟，当溶液温度达到 120℃，加入以单体重量计 0.02%乙酰基乙酰胺搅拌均匀，迅速倒入预热到 180℃的模具中，放入到 180℃的烘箱中进行聚合反应，即可得到尼龙-3436 增韧的尼龙-4。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 6 (浇铸)

将 2 份聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)在搅拌下溶解在熔融的 98 份丁内酰胺单体，在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 2%氢氧化钾，真空脱水溶解，生成酰胺钠为催化剂。温度升到 160℃加入以单体重量计 2%乙酰氯，立即倒入到预升温到 200℃的模具中，于 200℃得烘箱中进行聚合反应，即可得到聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)增韧的浇铸尼龙-4。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 7 (浇铸)

把 25 份尼龙 8 在加热下溶解在 75 份辛内酰胺中，真空脱水 30 分钟，加入以单体重量计 5%醇钠，继续脱水 20 分钟，当溶液温度达到 200℃，加入以单体重量计的 4%尿素搅拌均匀，迅速倒入预热到 250℃的模具中，放入到 250℃的烘箱中进行聚合反应，获得尼龙 8 改性的浇铸尼龙-8。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 8 (浇铸)

把 15 份聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)在加热下溶解在 85 份壬内酰胺中,真空脱水 30 分钟,加入以单体重量计 10%格氏试剂,继续脱水 20 分钟,当溶液温度达到 130℃,加入以单体重量计 4% TDI 搅拌均匀,迅速倒入预热到 150℃的模具中,放入到 150℃的烘箱中进行聚合反应,获得聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)改性的浇铸尼龙-9。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 9 (水解)

在 55 份 N-正辛基壬内酰胺单体中加入 45 份尼龙 13 的切片,在 140℃下溶解。加入 25 份去离子水,升温到 250℃并加压到 20 MPa 水解聚合,半小时后,减压并抽真空除去水份,继续聚合以进一步提高粘度,6 小时后,加压出料切粒,获得尼龙 13 增韧的聚(N-正辛基壬内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 10 (水解)

在 70 份癸内酰胺单体中加入 30 份尼龙 24 的切片,在 140℃下溶解。加入 70 份去离子水,升温到 200℃并加压到 10 MPa 水解聚合,6 小时后,减压并抽真空除去水份,继续聚合以进一步提高粘度,0.2 小时后,加压出料切粒,获得尼龙 24 增韧的水解缩聚尼龙-10。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 11 (浇铸)

将 10 份共缩聚尼龙 6/7 树脂在搅拌下溶解在 90 份癸内酰胺中,在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 0.02%氢氧化钾,真空脱水溶解,生成酰胺钠为催化剂。温度升到 140℃加入以单体重量计 0.005%TDI,立即倒入到预升温到 165℃的模具中,于 170℃的烘箱中进行聚合反应,获得共缩聚尼龙 6/7 增韧的浇铸尼龙-10。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 12 (挤出)

向位于一反应器的 100 份十二内酰胺单体中加入 15 份尼龙 6T 粉末,在 100℃溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水,加入以单体重量计 3%氢氧化钠,

继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份十二内酰胺单体和以单体重量计 2.5% 碳酸二甲酯，真空脱水。通过计量泵分别加入到双螺杆挤出机中，控制聚合段的温度在 250℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-2 分钟。即可得到尼龙 6T 增韧的反应挤出尼龙-12。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 13 (固相缩聚)

在 50 份 ω -氨基己酸和 50 份 ω -氨基辛酸中加入 10 份共缩聚尼龙 10/12 的切片，在 200℃下缩合聚合，然后在 150℃真空下固相缩聚继续提高其分子量，12 小时后得到共缩聚尼龙 10/12 改性的共缩聚尼龙 6/8。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 14 (挤出)

向位于一反应器的 100 份 N-叔丁基十二内酰胺单体中加入 20 份共缩聚尼龙 20/34，在 120℃溶解。然后在不锈钢釜中真空下除水，加入以单体重量计 0.002%氢氧化钠，继续真空除水。在另一反应器中加入 20 份 N-叔丁基十二内酰胺单体和以单体重量计 0.01%PET，真空脱水。通过计量泵分别加入到单螺杆挤出机中，控制聚合段的温度在 220℃，控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 5-7 分钟。即可得到共缩聚尼龙 20/34 增韧的反应挤出聚(N-叔丁基十二内酰胺)。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 15 (固相缩聚)

在 95 份 ω -氨基十一酸单体中加入 5 份尼龙 1010 的切片，在 250℃下缩合聚合，然后在 200℃真空下固相缩聚继续提高其分子量，6 小时后得到尼龙 1010 增韧的尼龙 11。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

实施例 16 (浇铸)

将 8 份尼龙-66 在搅拌下溶解在 92 份熔融的己内酰胺单体中，在真空下脱水 0.5 小时。然后加入以单体重量计 0.2%的氢氧化钠，真空脱水溶解，生成酰胺钠为催化剂。将温度升至 140℃，加入以单体重量计 0.03%的 2,4-二异氰酸酯(TDI)，立即倒入到预升温至 165℃的模具中，于 170℃烘箱中进行聚合反

应, 获得尼龙-66 增韧的浇铸尼龙-6。该经增韧尼龙体系的力学性能如表 1 所示。

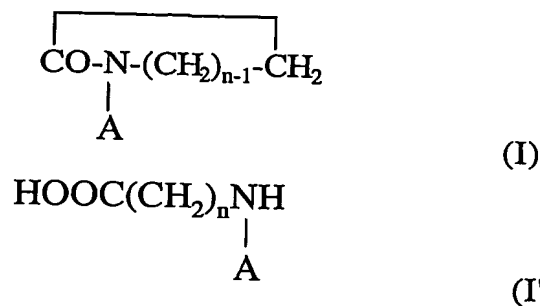
表 1

实 施 例	基体尼龙单体	长链尼龙	拉伸强 度 (MPa)	断裂伸 长率 (%)	缺口冲 击强度 (J/m)	-40℃ 的 冲击强 度 (J/m)
1	己内酰胺	尼龙-1212	45	546	236	215
2	己内酰胺	尼龙-1212	61.5	430	189	153
3	ω-氨基丁酸 ω-氨基己酸	尼龙-46	64	173	121	103
4	N-甲基己内酰胺	尼龙-1012	52	720	459	423
5	丁内酰胺	尼龙-3436	51	432	323	279
6	丁内酰胺	聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二 胺)	53	315	249	207
7	辛内酰胺	尼龙 8	47	470	537	523
8	壬内酰胺	聚(3-叔丁基己二 酰庚二胺)	45	723	578	517
9	N-正辛基壬内酰胺	尼龙 13	40	780	673	638
10	癸内酰胺	尼龙 24	40	780	753	724
11	癸内酰胺	共缩聚尼龙 6/7	45	670	573	552
12	十二内酰胺	尼龙 6T	44	420	483	472
13	ω-氨基己酸 ω-氨基辛酸	共缩聚尼龙 10/12	52	453	354	323
14	N-叔丁基十二内酰胺	共缩聚尼龙 20/34	40	820	728	709
15	ω-氨基十一酸	尼龙-1010	38	652	615	527
16	己内酰胺	尼龙-66	55	532	213	195
现有技术中几种尼龙的性能						
	尼龙 4		---	36	--	--
	尼龙 6		60-65	30	50-70	40-60
	尼龙 9		58-65	182	250-300	--
	尼龙 11		45-55	10-27	250-350	--

注: 表中各性能用如下方法测得: 拉伸强度、断裂伸长率: ASTM-D638; 缺口冲击强度, ASTM-D256。

权 利 要 求 书

1. 一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

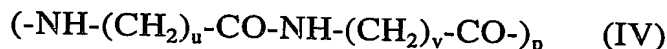
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙：



式(II)中，D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$ ，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代；E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基，其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代； $4 \leq x \leq 34$ ； $4 \leq y \leq 34$ ；



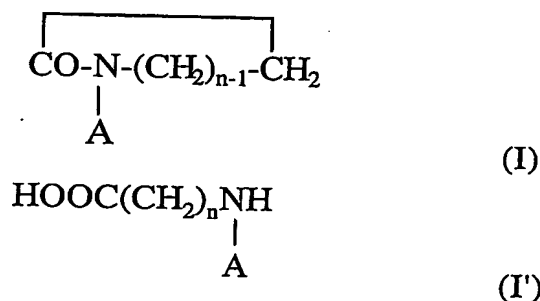
式(III)中， $7 \leq w \leq 34$ ；



式(IV)中， $5 \leq u \leq 34$ ， $5 \leq v \leq 34$ ，且 $u \neq v$ ，

所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%，该增韧尼龙有良好的界面结合，用差示扫描量热法测得只有一个熔融峰。

2. 一种增韧尼龙，它包括基体尼龙和长链尼龙，所述基体尼龙由环状内酰胺单体或其相应的氨基酸均聚或共聚而成，所述环状内酰胺具有式(I)所示结构，其相应的氨基酸具有式(I')所示结构：



式(I)和式(I')中，A 是 H 或者具有 1-8 个碳原子的烷基， $3 \leq n \leq 11$ ，

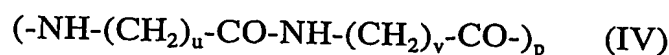
所述长链尼龙是选自具有式(II)、(III)或(IV)所示重复单元的尼龙:



式(II)中, D 表示 $-(\text{CH}_2)_x-$, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; E 表示 $-(\text{CH}_2)_y-$ 或者亚苯基, 其中的 H 可任选地被 C_{1-4} 烷基取代; $4 \leq x \leq 34$; $4 \leq y \leq 34$;



式(III)中, $7 \leq w \leq 34$;



式(IV)中, $5 \leq u \leq 34$, $5 \leq v \leq 34$, 且 $u \neq v$,

该增韧尼龙是在作为增韧剂的所述长链尼龙的存在下对所述环状内酰胺单体进行聚合获得的, 作为增韧剂的所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 2-45%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的增韧尼龙, 其特征在于所述长链尼龙的用量占增韧尼龙总重量的 6-25%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的增韧尼龙, 其特征在于所述环状内酰胺单体是选自以下单体中的一种或多种: 丁内酰胺、戊内酰胺、己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺、壬内酰胺、癸内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-正辛基壬内酰胺、N-叔丁基十二内酰胺; 所述相应的氨基酸包括 ω -氨基丁酸、 ω -氨基戊酸、 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、 ω -氨基十一酸、 ω -氨基十二酸; 所述长链尼龙是选自以下尼龙的一种或多种: 尼龙-1010、尼龙-1111、尼龙-1212、尼龙-1313、尼龙-46、尼龙-66、尼龙-610、尼龙-612、尼龙-613、尼龙-1011、尼龙-1012、尼龙-1213、尼龙-8、尼龙-9、尼龙-11、尼龙-12、尼龙-13、聚(对苯二甲酰 2,2,4-三甲基己二胺)、聚(3-叔丁基己二酰庚二胺)、共缩聚尼龙 6/7、共缩聚尼龙 6/10、共缩聚尼龙 6/12、共缩聚尼龙 6/13、共缩聚尼龙 10/11、共缩聚尼龙 10/12、共缩聚尼龙 12/13、尼龙 6T、尼龙 10T。

5. 一种制备权利要求 1 或 2 所述增韧尼龙的方法, 该方法包括以下步骤:
将所述长链尼龙树脂溶解于所述内酰胺单体或其相应的氨基酸中,
对所述内酰胺单体或其相应的氨基酸进行聚合反应,
所述溶解步骤和聚合反应步骤同时进行, 或者先进行溶解再对获得的溶液进行聚合。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于所述聚合反应用选自浇铸、反应

挤出、水解聚合和固相聚合中的任一种工艺进行。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于该方法包括以下步骤: 将所述长链尼龙溶解在熔融的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中, 脱水, 然后加入催化剂, 脱水, 将温度升到 120-200°C 时加入助催化剂并立即倒入经预热的模具中, 在烘箱中进行聚合反应, 聚合反应温度为 150-250°C 获得增韧尼龙。

8. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于该方法包括以下步骤:

向位于一反应器内的环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙并使之溶解, 真空除水, 加入催化剂, 继续真空除水,

在另一个反应器中加入环状内酰胺单体或其相应的氨基酸以及助催化剂, 真空脱水,

将两个反应器中的内容物分别加入挤出机进行聚合反应, 控制聚合段的温度为 220-250°C, 控制螺杆转速使得物料在螺杆的停留时间为 0.5-7 分钟, 挤出获得增韧尼龙。

9. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于该方法包括以下步骤: 向环状内酰胺单体或其相应的氨基酸中加入长链尼龙, 加热溶解, 加入水, 在温度为 200-250°C、压力为 10-20 MPa 的条件下进行水解聚合, 0.5-6 小时后减压并真空脱水, 继续聚合以进一步提高粘度, 获得增韧尼龙。

10. 权利要求 1 或 2 所述的增韧尼龙在制造齿轮、轴承、精密仪器零部件、汽车零部件上的用途。

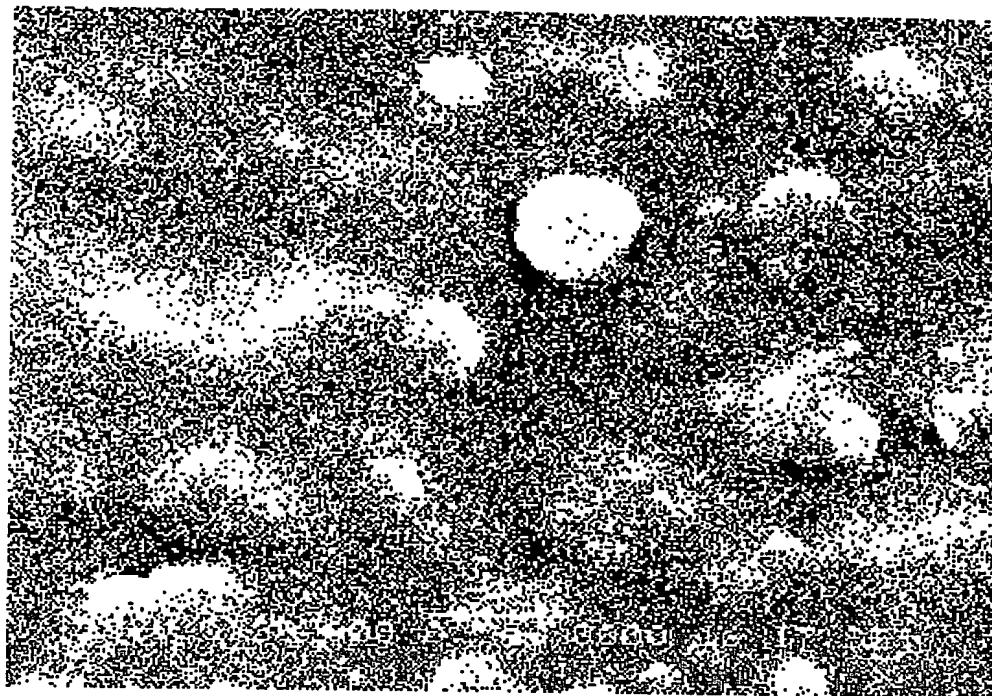


图 1

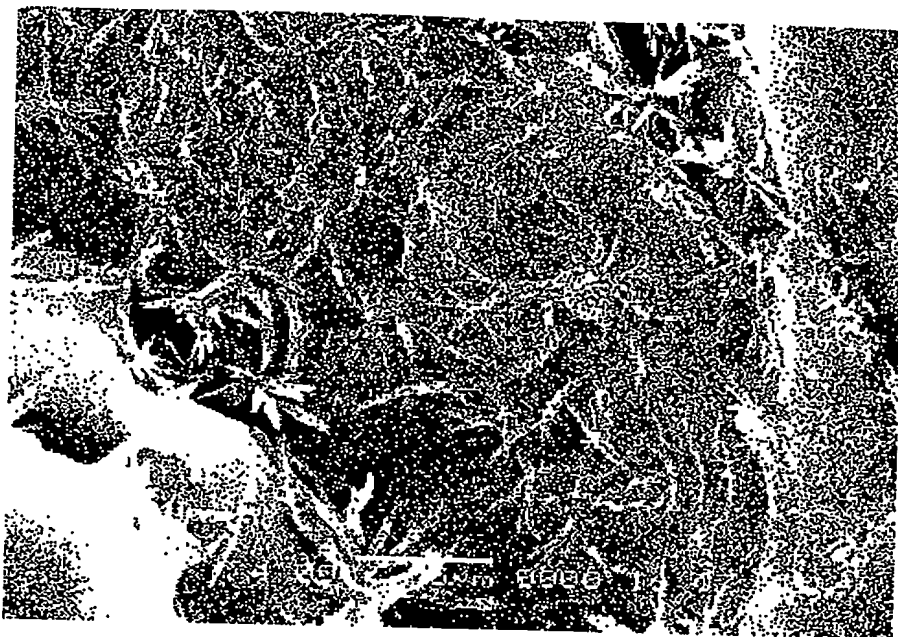


图 2

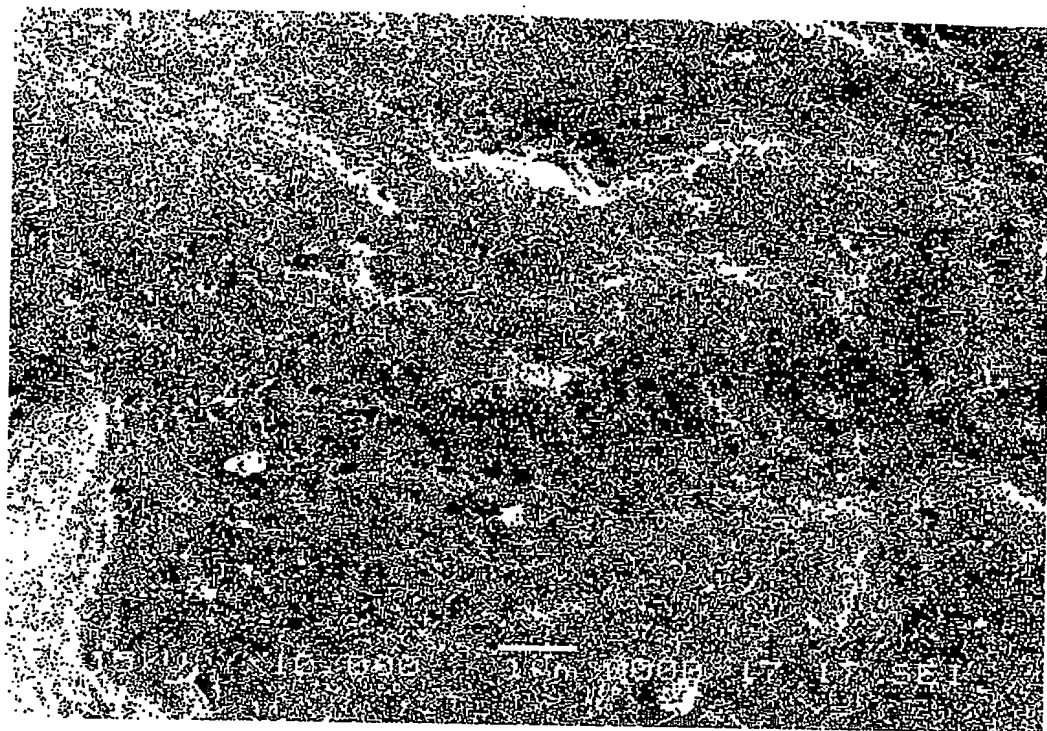


图 3

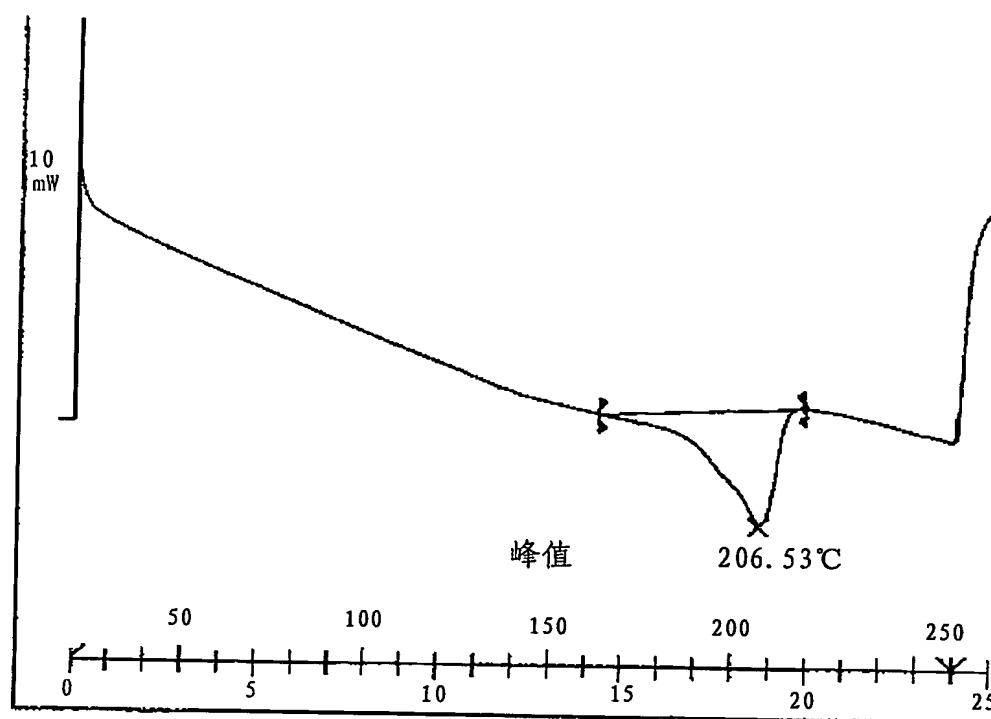


图 4

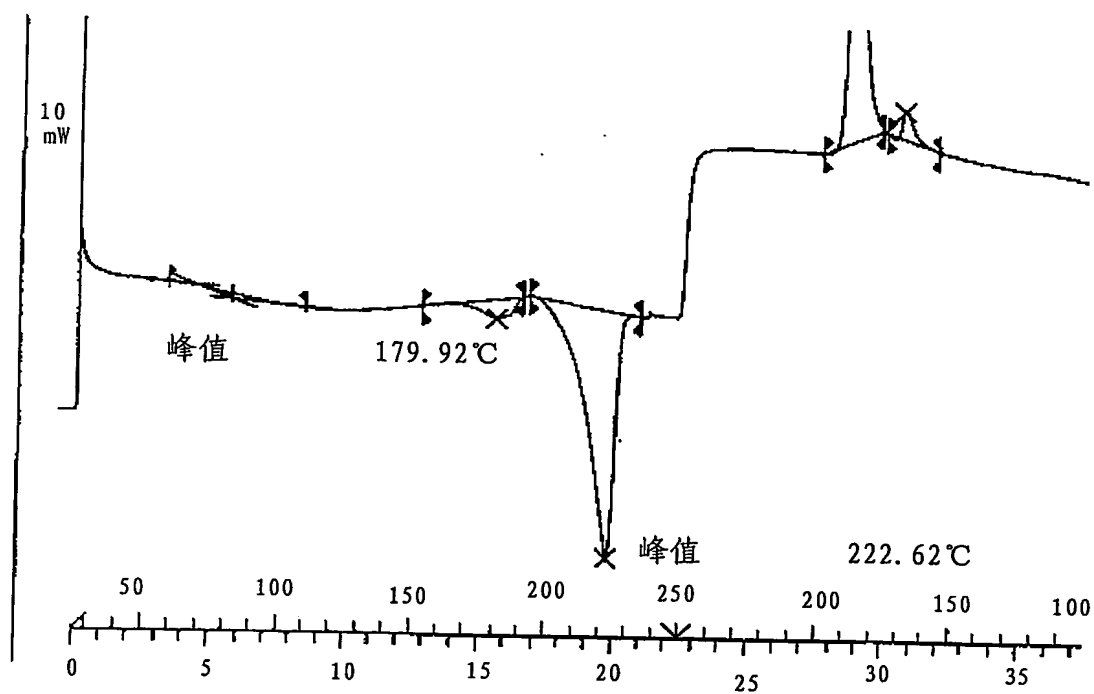


图 5

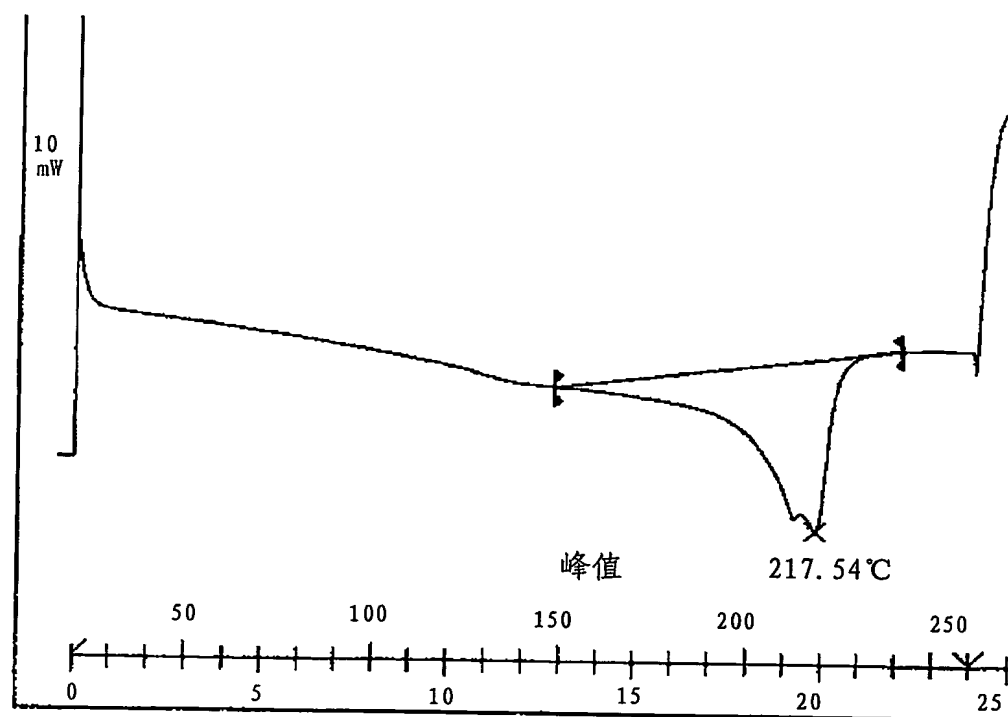


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/000373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L77/00, C08G69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

IPC C08G69, C08L77,

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP5 - 345856 A (TOYOBO KK) 27. December 1993(27. 12. 1993)	1-10
A	US5242733 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Company) 07. September 1993 (07. 09. 1993)	1-10
A	JP11 - 080542 A (EMS-INVENTA AG) 26. March 1999(26. 03. 1999)	1-10
A	JP7 - 324226 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 12. December 1995(12. 12. 1995)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 - AUG 2004 (11 - 08 - 2004)

Date of mailing of the international search report

19 - Aug 2004 (19 - 08 - 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN

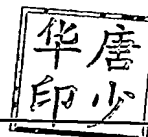
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Tang Shaohua

Telephone No. 86-10-62085637



PCT/CN2004/000373

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (January 2004)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000373

A. 主题的分类

IPC7 C08L77/00, C08G69/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域 IPC C08G69, C08L77,

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP5 - 345856 A (TOYOBO KK) 27. 12 月 1993(27. 12. 1993)	1-10
A	US5242733 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS & Company) 07. 09 月 1993 (07. 09. 1993)	1-10
A	JP11 - 080542 A (EMS-INVENTA AG) 26. 03 月 1999(26. 03. 1999)	1-10
A	JP7 - 324226 A (ASAHI KASEI KOGYO KK) 12. 12 月 1995(12. 12. 1995)	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

11 · 8月 2004 (11 · 08 · 2004)

国际检索报告邮寄日期

19 · 8月 2004 (19 · 08 · 2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

唐少华

电话号码: (86-10) 62085637



国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000373

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP5 - 345856 A	27. 12. 1993	无	
US5242733 A	07. 09. 1993	CA2048352 A	09.02.1992
		EP0470614 A	12.02.1992
		AU8169891 A	13.02.1992
		US5155178 A	13.10.1992
		JP6279674 A	04.10.1994
		DE69106622 E	23.02.1995
JP11 - 080542 A	26. 03. 1999	EP0885930 A1	23.12.1998
		DE19725617 A1	24.12.1998
		US2002128377 A1	12.09.2002
JP7 - 324226 A	12. 12. 1995	无	